



32º Congresso Anual
de Celulose e Papel

32ª Exposição Industrial de Celulose e Papel

32nd Pulp and Paper Annual Meeting
32nd Pulp and Paper Industrial Exhibition

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM REATOR
ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB) NO
TRATAMENTO DE LICOR NEGRO DILUÍDO
PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE POLPA KRAFT**

***PERFORMANCE ASSESSMENT OF AN UP-FLOW
ANAEROBIC SLUDGE REACTOR (UASB) TREATING
DILUDED BLACK LIQUOR
FROM A KRAFT PULP PLANT***

Eduardo Cleto Pires
Andréa Paula Buzzini

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS, EESC-USP

Português / Portuguese



Avaliação do Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) no Tratamento de Licor Negro Diluído Proveniente de uma Indústria de Polpa Kraft

Eduardo Cleto Pires

Andréa Paula Buzzini

Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP, Departamento de Hidráulica e Saneamento

RESUMO

O processo anaeróbio tem apresentado resultados promissores no tratamento de efluentes contendo compostos poucos biodegradáveis, além de apresentar algumas vantagens em relação aos processos aeróbios tradicionalmente utilizados.

Com a finalidade de colaborar no desenvolvimento e otimização de tecnologias viáveis e de menor custo, avaliou-se o desempenho durante 635 dias, de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento de licor negro diluído proveniente da fabricação de polpa kraft.

Apesar do licor negro ser considerado potencialmente tóxico às bactérias metanogênicas, o consórcio microbiano adaptou-se satisfatoriamente.

O reator mostrou boa capacidade de recuperação após mudanças na taxa de carregamento hidráulico e após acidificação acarretada por um choque térmico.

O reator UASB apresentou fácil operação, baixo custo de manutenção e operação além de boa estabilidade.

Palavras Chaves: Licor negro; processo anaeróbio; tratamento de efluentes; UASB.

INTRODUÇÃO

O processamento da madeira em indústrias de papel e celulose envolve várias etapas que resultam na descarga de efluentes que podem causar sérios prejuízos ao meio ambiente. A quantidade e qualidade dos poluentes depende do tipo de lignoceluloses existentes e das condições utilizadas no processo. Independente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de

celulose são misturas complexas, consistindo de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da madeira durante a produção da polpa. Uma vez que a polpa produzida corresponde somente a 40 a 45% do peso original da madeira, estes efluentes apresentam-se altamente carregados com material orgânico (NOLASCO, 1998).

O licor negro originário do processo kraft e soda é usualmente queimado para recuperar os compostos químicos da polpação e o poder calorífico dos componentes orgânicos, diminuindo consideravelmente o impacto ambiental associado ao processo de polpação (VELASCO e colaboradores, 1985¹ citados por SIERRA-ALVAREZ e colaboradores, 1990). Entretanto, de acordo com os mesmos autores, o licor negro representa uma fonte de poluição muito importante em vários países, nos quais pequenas fábricas são comuns, pois os processos de recuperação convencionais não são economicamente viáveis.

De acordo com SIERRA-ALVAREZ e colaboradores (1990), o estudo do licor negro é muito importante para o entendimento do tratamento anaeróbio de efluentes do processo de polpação semi-química e branqueamento, os quais também envolvem tratamentos alcalinos da madeira e consequentemente produzem efluentes contendo tóxicos e sub-produtos recalcitrantes similares.

O impacto ambiental de efluentes do processo kraft provenientes de plantas industriais, sem branqueamento com cloro, depende da natureza dos produtos químicos gerados durante o cozimento dos cavacos de madeira. Portanto, de acordo com MANSILLA e colaboradores (1993), o licor negro pode representar satisfatoriamente o efluente de uma planta de polpação kraft.

A maioria das indústrias de papel e celulose empregam sistemas de tratamento de lodos ativados e lagoas aeradas. Entretanto, devido ao grande volume de lodo gerado e consequente dificuldade de áreas para disposição, além dos custos com energia elétrica, o processo anaeróbio pode ser bastante atrativo para tratar tais efluentes (SPRINGER, 1993; VIDAL e colaboradores, 1997). Os custos com disposição do lodo gerado por tratamento anaeróbio correspondem a aproximadamente 10% daqueles necessários ao processo aeróbio tratando o mesmo efluente. Além disto, os requerimentos com nutrientes são em torno de 5% a 20% menores em relação ao processo aeróbio e muitos contaminantes orgânicos podem ser volatilizados durante a aeração. (SPEECE, 1996; LETTINGA, 1996). A disposição do excesso de lodo gerado nos processos de lodos ativados podem atingir 60% do custo total do tratamento (SPRINGER, 1996).

O tratamento anaeróbio tem sido satisfatoriamente utilizado para diminuir altas concentrações de DBO dos efluentes de polpação mecânica, processamento secundário das fibras e condensados dos evaporadores (DORICA & ELLIOTT, 1994).

O processo anaeróbio tem apresentado crescente interesse e demonstrado resultados promissores para o tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose (LEE e colaboradores, 1989; SIERRA-ALVAREZ, 1990; RINTALA & SIERRA, 1991; SPRINGER, 1993; SIITONEN, 1993; DORICA & ELLIOTT, 1994).

Dependendo das condições, o processo anaeróbio pode ser utilizado com resultado bastante satisfatório ou se necessário um maior polimento combinado com um sistema aeróbio, diminuindo os custos com aeração e minimizando o lodo produzido.

¹ VELASCO e colaboradores (1985) Full scale anaerobic-aerobic biological treatment of a semichemical pulping wastewater
In: Proc. 40 th Industrial Waste Conf., Purdue University, Butterworth Publishers, Boston, p.297-304.

A escolha do tipo de processo e configuração do sistema deve ser baseada principalmente nas características do efluente, na carga orgânica, na área disponível, nos objetivos do tratamento e nos custos de operação e manutenção.

Com o objetivo de colaborar para o desenvolvimento de tecnologias adequadas e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, monitorou-se o desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando um efluente contendo licor negro durante o período de 635 dias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos

Foi utilizado um reator de bancada do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), com um volume total de 10,5 l. As faces frontais e dorsais do reator são de acrílico transparente e as faces laterais são de aço inoxidável. O corpo possui a forma prismática com 45 cm de altura e seção quadrada de 12 cm de lado. O separador gás-sólido-líquido encontra-se a 50 cm da entrada do reator, construído de aço inoxidável e com formato de um prisma com faces laterais cortadas e sobrepostas.

O experimento foi realizado em cabine climatizada à temperatura de 30 ± 2 °C.

Inóculo

O reator foi inoculado com uma mistura de lodo proveniente de sedimentos marinhos, coletados em região salobra e lodo granulado proveniente de um reator UASB tratando esgoto sanitário.

Substrato

A partida do reator foi iniciada com uma mistura do efluente do processo de branqueamento kraft de uma indústria de papel e celulose (50%) e meio basal Zinder (50%), descrito na Tabela 1.

Após 2 semanas de operação, o efluente foi gradativamente substituído pelo licor negro, diluído na proporção adequada para manter a DQO média de 800 mg/l (Tabela 2). A partir do 57º dia de operação a DQO média de entrada foi aumentada para 1200 mg/l e no dia 85º de operação para 1400 mg/l.

Foram realizadas algumas correções necessárias no afluente para garantir o fornecimento dos nutrientes essenciais necessários para o desenvolvimento da comunidade anaeróbia. Entretanto, não foram adicionados todos os nutrientes específicos para o crescimento das bactérias, porque o objetivo foi manter o efluente próximo ao real.

Foram utilizados para enriquecer o meio extrato de levedura, cloreto de amônio e fosfato de sódio monobásico anidro de maneira que as seguintes relações fossem respeitadas $C : N \Rightarrow 20:1$ e $30:1$; $N : P \Rightarrow 5:1$ e $7:1$ (FORESTI, 1992).

A Tabela 3 apresenta as características do substrato utilizado após a completa substituição do efluente inicial. O pH foi ajustado com ácido acético e inicialmente foi utilizado acetato de sódio como fonte de carbono adicional. Posteriormente a partir do 165º dia de operação substituiu-se o acetato por etanol.

TABELA 1 Composição do meio basal Zinder

Componentes	Quantidade – q.s.p. 1000 ml de água padrão Milli-Q
NH ₄ Cl	0,5 g
KH ₂ PO ₄	0,4 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,1 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,05 g
Solução de resazurina 0,1%	1,0 ml
Solução traço de metais	10,0 ml

Fonte: Adaptado de Zinder e colaboradores (1984)² citados por VAZOLLER, 1995.

TABELA 2 Etapas da substituição do efluente

semana	branqueamento (%)	licor negro diluído(%)
1	100	0
2	100	0
3	80	20
4	60	40
5	40	60
6	20	80
7	0	100

TABELA 3 Características do substrato utilizado

Parâmetro	Valor
pH	6,8-7,2
DQO (mg/l)	1.400
DBO (mg/l)	800
nitrogênio total (mg/l)	33,2
sulfeto (mg/l)	8,8
fósforo (mg/l)	6,5

Análises Realizadas

As determinações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) foram realizadas pelo método espectrofotométrico descrito de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

O potencial hidrogeniônico (pH) foi monitorado pelo método potenciométrico, utilizando-se um medidor de pH digital marca Corning.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam a variação de DQO, eficiência, pH, taxa de carregamento

² ZINDER, S.H.; SOWERS, K.R.; FERRY, J.G. (1984) *Methanosarcina thermophila* sp. nov. a thermophilic, acetotrophic, methane-producing bacterium *International Journal of Systematic Bacteriology*, v. 35, p. 522-523.

hidráulico e taxa de carregamento orgânico do reator durante o período de 635 dias de operação. Entre os dias 4º e 42º a DQO média na saída do reator foi de 348 mg/l. Pode-se verificar que mesmo com o aumento da DQO de entrada a DQO média na saída entre os dias 45º e 124º manteve-se em torno de 173 mg/l.

A partir do 43º dia o efluente inicial foi totalmente substituído pelo licor negro diluído e a eficiência de remoção de DQO tornou-se praticamente estável. A eficiência média de remoção no mesmo período (45º e 124º) manteve-se praticamente constante em torno de 86% (Figura 2). O pH médio na saída (Figura 3) manteve-se em torno de 8,4 até o 43º de operação, entretanto após a total substituição do efluente o pH médio aumentou para 8,8.

Durante o período inicial de operação do reator a taxa de carregamento hidráulico (TCH) foi mantida constante em torno de 0,5 m³/dia m³ e a taxa de carregamento orgânico (TCO) foi aumentada gradativamente (Figura 4).

A partir do dia 127º diminuiu-se o tempo de detenção hidráulico e manteve-se a DQO na entrada constante. As variações na TCH e TCO podem ser observadas na Figura 4.

Durante os dias 127º e 145º manteve-se TCH e TCO constantes em torno de 0,6 m³/dia m³ e 0,84 Kg DQO/dia m³ respectivamente. A eficiência de remoção de DQO média nesse período foi de 85% (Figura 2). Pode-se verificar que mesmo mantendo-se a DQO de entrada constante a DQO média na saída do reator aumentou para 205 mg/l e o pH médio na saída foi de 9,1 neste período. Pode-se verificar (Figura 6) que entre os dias 46º e 164º ocorreu uma diferença mais significativa entre o pH na entrada e saída. Esse aumento do pH na saída provavelmente foi ocasionado pelo acetato de sódio inicialmente utilizado como fonte de carbono auxiliar. A partir do 165º dia de operação o acetato de sódio foi substituído por etanol. Após a substituição o pH de saída diminuiu e estabilizou-se novamente como pode ser observado na Figura 3.

No período entre os dias 147º e 166º aumentou-se TCH e TCO para 0,75 m³/dia m³ e 1,0 Kg DQO/dia m³ respectivamente (Figura 4). A eficiência média de remoção de DQO diminuiu para 77%, sendo que a DQO média na saída manteve-se em 316 mg/l. Pode-se verificar que o pH médio na saída manteve-se em torno de 8,7.

Durante os dias 169º e 187º aumentou-se a TCH e TCO para 1,0 m³/dia m³ e 1,4 Kg DQO/dia m³ respectivamente (Figura 4). Entretanto, a DQO média na saída do reator manteve-se em torno de 332 mg/l e a eficiência média de remoção de DQO diminuiu para 76%. O pH médio na saída manteve-se em 8,5.

A partir destes resultados pode-se verificar uma diminuição de 10% na eficiência média de remoção de DQO em relação aos dias 45º e 124º. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da taxa de carregamento hidráulico (TCH), que no caso deste tipo de efluente, apresentou diferenças consideráveis. Dependendo das condições finais exigidas para o tratamento, a eficiência de 77% para TCH de 1,0 pode ser bastante satisfatória, considerando que o licor negro possui componentes bastante tóxicos ao consórcio metanogênico. Apesar do aumento da DQO na saída, o reator manteve-se estável.

Deve-se considerar que os compostos presentes em efluentes de indústrias de papel e celulose (derivados da lignina e taninos, resinas constituintes da madeira, etc.) são altamente tóxicos às células metanogênicas.

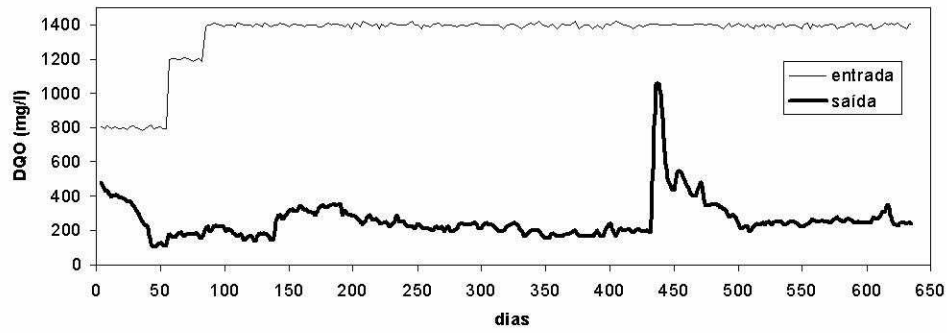


FIGURA 1: Variação da DQO na entrada e saída do reator.

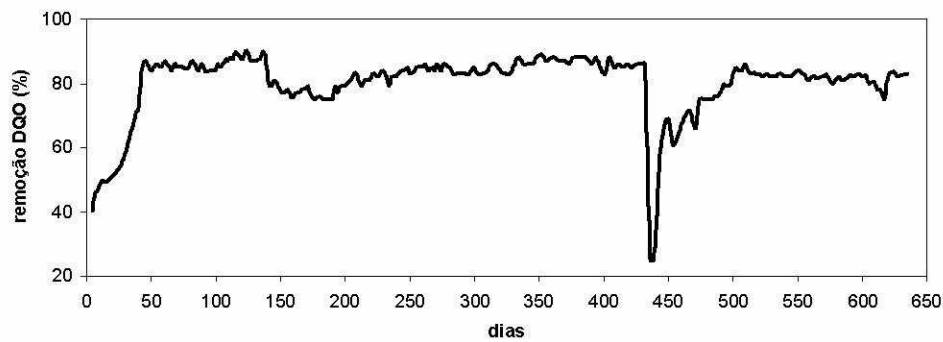


FIGURA 2: Eficiência de remoção de DQO.

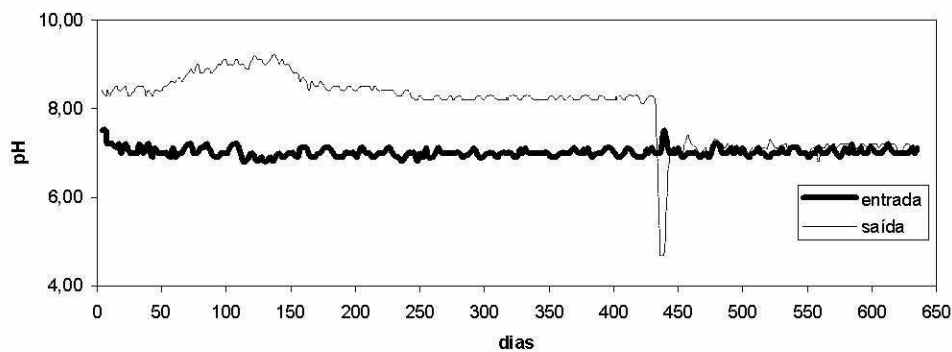


FIGURA 3: Variação do pH na entrada e saída do reator.

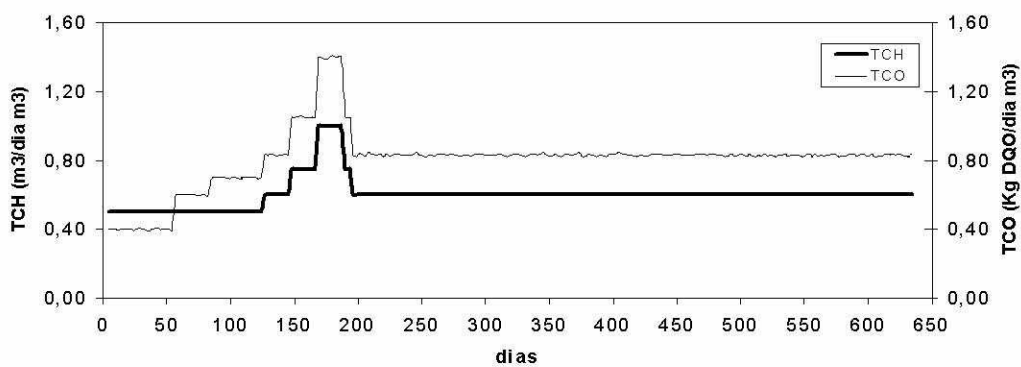


FIGURA 4: Variação da taxa de carregamento hidráulico (TCH) e orgânico (TCO).

De acordo com SIERRA e colaboradores (1991) os efluentes do processo de descascamento, CTMP (chemi-thermomechanical pulping) e os licores de polpação são conhecidos por sua alta toxicidade às células metanogênicas. Segundo os mesmos autores, águas residuárias provenientes da polpação soda foram menos biodegradáveis e causam maior inibição às bactérias metanogênicas quando comparadas aquelas derivadas da TMP (polpação termomecânica). Esta toxicidade ao licor de polpação soda quando comparados a TMP demonstra que o contato da madeira com alcali tem um importante efeito no aumento da toxicidade dos derivados da madeira. Portanto, os resultados obtidos, nas condições estudadas, demonstraram a capacidade do consórcio microbiano em adaptarem-se a efluentes potencialmente tóxicos. Deve-se entretanto salientar que a adaptação depende de vários fatores, entre os quais, concentração do tóxico e as condições de operação.

Segundo DORICA & ELLIOTT (1994), nos efluentes de indústrias de papel e celulose, a toxicidade dos componentes presentes no efluente é uma consideração importante, entretanto, a aclimatação do lodo diminuiu substancialmente o grau de inibição.

De acordo com SPEECE (1996) o fator "chave" para um tratamento estável e eficiente de efluentes contendo elevada toxicidade é fornecer um adequado fator de segurança biológico ao sistema, ou seja um alto SRT (tempo de retenção celular). Segundo o mesmo autor, com a adaptação adequada, a concentração de certos tóxicos pode ser até 10 vezes maior em relação ao lodo não adaptado.

Como a finalidade do trabalho era operar o sistema com uma eficiência maior diminuiu-se gradativamente a TCH e TCO (Figura 4) para $0,6 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ e $0,84 \text{ Kg DQO}/\text{dia m}^3$ respectivamente.

Entre os dias 190° e 196° a eficiência média de remoção foi de 78% para TCH de $0,75 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ e o pH na saída manteve-se em 8,4.

A partir do dia 196° manteve-se a TCH e TCO (Figura 4) constantes em torno de $0,6 \text{ m}^3/\text{dia m}^3$ e $0,84 \text{ Kg DQO}/\text{dia m}^3$ respectivamente. A eficiência média de remoção entre os dias 199° e 206° foi de 81%.

No período entre os dias 208° e 432° o reator recuperou a eficiência de remoção de DQO (Figura 2) e manteve em torno de 85%. A DQO média na saída manteve-se em 214 mg/l (Figura 1) e o pH médio na saída em 8,3 (Figura 3).

Pode-se verificar (Figura 3) que o pH na saída do reator no dia 436° diminuiu consideravelmente para 4,7 e conseqüentemente a eficiência de remoção de DQO. Tal fato pode ser explicado por um choque térmico ocorrido devido a queima do termostato. A temperatura da cabine climatizada mantida constantemente em 30° C aumentou para 50° C e manteve-se neste patamar por aproximadamente 6 h.

Após o choque térmico, ocorreu a acidificação do reator, ou seja, provavelmente a alta temperatura inibiu as células do gênero metanogênico.

De acordo com SPEECE (1996) a conversão de acetato a metano é mais dependente da temperatura do que a formação de acetato. Isto pode ser explicado porque o metabolismo das células acidogênicas é menos sensível à temperatura do que das células metanogênicas. Segundo o mesmo autor, a sensibilidade à temperatura aumenta com o aumento da taxa de carregamento.

Para recuperar o sistema adicionou-se uma solução de bicarbonato de sódio para favorecer o aumento do pH e conseqüentemente fornecer condições para recuperação da atividade das células metanogênicas, pois o intervalo ótimo de pH recomendado deve estar entre 6,5 a 8,2. Deve-se

considerar ainda que o aumento da temperatura pode afetar a solubilidade dos substratos e portanto a disponibilidade de nutrientes no meio.

A adição de bicarbonato de sódio foi mantida durante alguns dias para garantir a alcalinidade necessária e em seguida o pH na saída aumentou gradativamente (Figura 3). Entretanto, o reator permaneceu instável em relação a remoção de DQO como pode ser observado nas Figuras 1 e 2 respectivamente. Entre os dias 436° e 478° a eficiência média de remoção de DQO manteve-se em 61%, o pH médio na saída em torno de 7,2 e a DQO na saída em 551 mg/l.

Apesar do pH médio na saída estar na faixa adequada de operação, a recuperação da eficiência de remoção de DQO foi mais lenta. Provavelmente com a inibição da metanogênese, os ácidos ficaram acumulados no sistema, portanto para que a DQO na saída diminua as células metanogênicas devem consumir os ácidos presentes no meio e produzir metano, reequilibrando as intrínsecas relações entre as populações presentes no sistema.

Entre os dias 481° e 633° a eficiência média de remoção de DQO aumentou para 82%, ou seja, 21% superior ao período entre os dias 436° e 478°. O pH médio na saída manteve-se em torno de 7,3 e a DQO média na saída em 258 mg/l. Durante esse período o reator recuperou a estabilidade e a eficiência média de remoção (Figuras 1 e 2). Entretanto, deve-se salientar ainda que o pH na saída manteve-se bastante próximo ao pH de entrada após o choque térmico.

A Figura 5 apresenta os valores médios de pH na entrada e saída do reator. Pode-se observar através dos valores médios de pH, que nos períodos 1, 2 e 3 o metabolismo anaeróbico gerou alcalinidade elevando o pH na saída, entretanto após a acidificação do reator, o pH na entrada e saída mantiveram-se praticamente iguais. Portanto, apesar do reator ter recuperado a estabilidade, a capacidade tampão do sistema diminuiu, ou seja, o reator tornou-se mais suscetível a alterações no pH do afluente. Desta forma, para garantir maior segurança de operação poderia ser adicionada alcalinidade ao meio ou a qualidade do afluente deveria ser cuidadosamente monitorada para evitar qualquer “choque” ao processo no caso de sobrecargas. Quando o sistema possui maior alcalinidade o reator tem capacidade de manter o pH adequado e conseqüentemente a atividade do consórcio microbiano em situações de aumentos inesperados da carga orgânica ou alterações na qualidade do afluente.

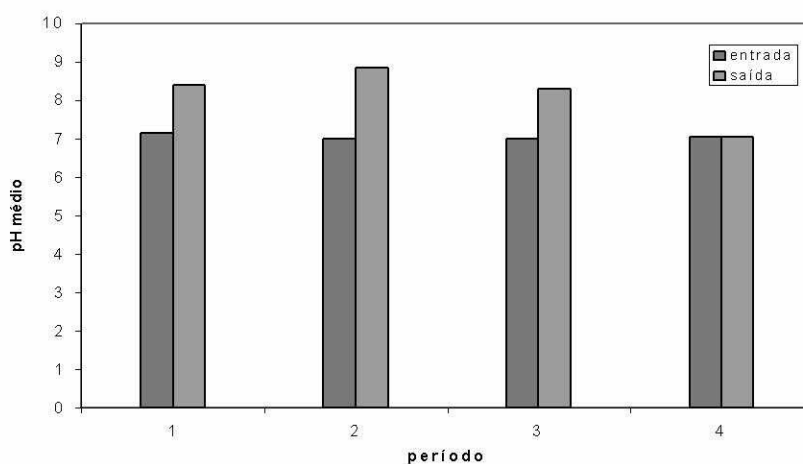


FIGURA 5: Valores médios de pH na entrada e saída do reator. Período: 1 (dias 0-43); 2 (dias 45-169); 3 (171-432); 4 (432-635).

CONCLUSÕES

A eficiência média de remoção de DQO durante os 635 dias de operação foi de 80%.

O processo anaeróbio apresentou boa capacidade de recuperação após mudanças na TCH.

O reator tornou-se estável e recuperou a eficiência após acidificação.

Apesar do licor negro ser potencialmente tóxico às células do gênero metanogênicas, o consórcio microbiano adaptou-se satisfatoriamente ao efluente tratado.

Devido a baixa produção de biomassa anaeróbia não foi necessário realizar descarte de lodo durante os 635 dias de operação.

Apesar de não terem sido adicionados todos os nutrientes recomendados para o crescimento ótimo da comunidade anaeróbia o desempenho do reator foi satisfatório.

O reator UASB apresentou fácil operação, baixo custo de manutenção e operação e boa estabilidade.

Agradecimentos: Os autores agradecem à Fapesp pelo auxílio financeiro para esta pesquisa (Processo 96/4544-8 e 95/0472-0), ao CNPq (Processo 300038/88-7) pela concessão da bolsa de pesquisa de doutorado e a Celpav pelo fornecimento do licor negro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DORICA, J.; ELLIOTT, A. (1994) Contribution of non-biological mechanisms to AOX reduction attained in anaerobic treatment of bleached Kraft effluents. *TAPPI International Environmental Conference Proceedings*, p. 157-165.
- FORESTI, E. (1992) Notas de aula da disciplina Processos anaeróbios de tratamento de despejos.
- LEE, J. W.; PETERSON, D. L.; STICKNEY, A. R. (1989) Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters *TAPPI International Environmental Conference Proceedings*, p. 473-496.
- LETTINGA, G. (1996) Sustainable integrated biological wastewater treatment *Water Sci. Tech.*, v. 33, p. 85-98.
- MANSILLA, H. D.; MATURANA, G.; VILLASEÑOR, J.; BAEZA, J.; FREER, J. (1993) Photocatalyzed decolorization of black liquor *In: International Environmental Symposium - EUCEPA* Paris, p. 181-184.
- NOLASCO, M. A. (1998). Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel São Carlos, 176 p. Tese de Doutorado, Hidráulica e Saneamento, EESC-USP.
- RINTALA, J. A.; SIERRA, A. R. (1991) Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters *In: TAPPI International Environmental Conference Proceedings*, p. 777-785.
- SIERRA-ALVAREZ, R. (1990) The role of natural wood constituents on the anaerobic treatability of forest industry wastewaters Ph.D. Thesis, Wageningen, Netherlands, 128 p.
- SIITONEN, H. (1993) Anaerobic waste water treatment in the pulp and paper industry-present situation and future prospects *International Environmental Symposium (EUCEPA)*, Paris, p. 1-11.

- SPEECE, R. E. (1996) *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters* ARCHAE PRESS, 416 p.
- SPRINGER, A. M. (1993) *Industrial environmental control: pulp and paper industry*. 2 ed. Atlanta, TAPPI PRESS.
- SPRINGER, A. M.; DIETRICH-VELAZQUEZ, G.; HIGBY, C. M.; DIGIACOMO, D. (1996) Feasibility study of sludge lysis and recycle in activated-sludge process *TAPPI Journal*, 79(5), p. 162-170.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995) American Public Health Association (APHA), 19th ed., Washington, DC, EUA.
- VAZOLLER, R. F. (1995) Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operando com vinhaça sob condições termofílicas São Carlos, 259 p. Tese de Doutorado, Hidráulica e Saneamento, EESC-USP.
- VIDAL, G.; SOTO, M.; FIELD, J.; MÉNDEZ-PAMPÍN; LEMA, J. M. (1997) Anaerobic biodegradability and toxicity of wastewaters from chlorine and total chlorine-free bleaching of eucalyptus kraft pulps *Water Research* v. 31, n. 10, p. 2487-2494.